

特開平6-290796

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51) Int.Cl.⁵

H01M 8/02

識別記号 庁内整理番号

E 8821-4K

F I

技術表示箇所

B 8821-4K

8/18

8821-4K

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-72201

(22)出願日 平成5年(1993)3月30日

(71)出願人 000190116

信越ポリマー株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 小田嶋 智

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信
越ポリマー株式会社商品研究所内

(72)発明者 中村 昭雄

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信
越ポリマー株式会社商品研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

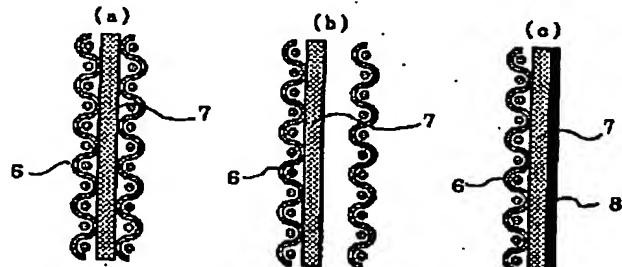
最終頁に続く

(54)【発明の名称】2次電池用反応電極層付双極板

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 内部抵抗が小さく安定し、エネルギー変換効率が高く、小型化し、製造コストの低い電力貯蔵用2次電池を提供する。

【構成】 炭素系導電性板からなり、少なくとも一面に炭素繊維系織布または不織布からなる反応電極層6が接合一体化されていることを特徴とする2次電池用反応電極層付双極板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素系導電性板からなり、少なくとも一面に炭素繊維系織布または不織布からなる反応電極層が接合一体化されていることを特徴とする2次電池用反応電極層付双極板。

【請求項2】炭素系導電性板が、ビニル樹脂系マトリクスに炭素系フィラーを充填した複合導電材料からなる請求項1に記載の双極板。

【請求項3】炭素系導電性板が、ビニル樹脂系マトリクスに炭素系フィラーを充填した導電性樹脂と炭素繊維系基布とからなる請求項1に記載の双極板。

【発明の詳細な説明】

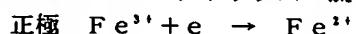
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電力貯蔵システムのための2次電池に用いられる反応電極層付双極板、特にレドックスフロー型2次電池用として有用な、充放電時のエネルギー効率が高く、組み立て作業性の良い、反応電極層付双極板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】発電施設は、電力需要のピーク時に応じられる能力を持つことが要求されるが、夜間等の非ピーク時には発電能力は大幅に余り、設備の稼働率が下がって不経済となる。したがって非ピーク時に電力を貯蔵し、ピーク時に放出できればきわめて好都合である。現在電力貯蔵の1方法として揚水発電が利用されているが、設置位置は一般に遠隔地で送電ロスの問題があるほか立地難になりつつある。このため、これに替わる効率の良い方法として、現在2次電池による電力貯蔵システムの開発が行われている。

【0003】例えば通産省工業技術院では、1980年から11年計画で大型プロジェクト（ムーンライト計画の一つ）を発足させ、研究対象として、ナトリウム-硫



隔膜5は正極イオンと負極イオンの隔離と、電子の担体すなわち水素イオンの透過とを行うもので、一般に陽イオン交換膜が用いられる。

【0007】図2は、単一の電池セルを示すが、所望の電池出力(kW)を得るために、実際には正極反応電極層6/双極板7/負極反応電極層6/隔膜5を一単位として積層(スタック)し、この最外層に集合電極8を設ける。この集合電極8は、外部エネルギー源(あるいは外部負荷)9に接続されてエネルギーの授受が行われる。単一電池セルの多重積層体をセルスタックとよび、現在実証試験中の60kW級パイロットプラントにおいては、セルスタックは60個の单一セル(出力容量0.1kW)の多重積層体からなっている。なお本発明の電池セルにおいて、電解液の塩酸濃度は約10%、温度は最

黄2次電池、亜鉛-塩素2次電池、亜鉛-臭素2次電池およびレドックスフロー型2次電池の4種類を取り上げ、具体的目標として、① 出力1000kW級、② 8時間充電・8時間放電、③ 総合エネルギー効率70%以上、④ 寿命が充放電1500サイクル以上等の条件を挙げて、指定企業に委託し研究開発に取り組んだ。

【0004】二次電池の中でレドックスフロー電池の特徴は、(イ)出力部(電池セル部)と容量部(タンク部)とが独立しているため設計が容易、(ロ)各電池セル部の充電状態が同一のため、全電池の充電状態をチェックする必要がなくメンテナンスが容易、(ハ)電極における反応は金属イオンの価数変化だけのため、他の電池にみられる固体活物質の脱落やデンドライトの成長等の問題がなく長寿命が期待できる等で、将来もっとも有望とされている。

【0005】以下、レドックスフロー型2次電池の技術内容を簡単に説明する。この電池は、図2に示すように、正極用電解液タンク1、負極用電解液タンク2に貯蔵した、原子価が異なる2種類の金属イオンを含む塩酸水溶液(以下電解液という)を、循環ポンプ3で流通型の電池セル4に供給して充放電を行うものである。

【0006】すなわちこの電池セル4は、陽イオン交換膜からなる隔膜5を中心に、左右対称に反応電極層6、双極板(バイポーラプレート)7、集合電極(金属電極)8が配置され、電解液は反応電極層6を流通循環する。正極の電解液はFeイオンを溶解させた塩酸水溶液、負極の電解液はCrイオンを溶解させた塩酸水溶液であって、それぞれ正、負極電解液タンク1、2に貯蔵されている。充放電時に電池セル内で生じる平衡反応は次式で示される。

…還元反応(放電)

…酸化反応(充電)

…酸化反応(放電)

…還元反応(充電)

高50°Cである。

【0008】双極板は、上式に示す酸化還元反応の電子を効率よく通過させる特性すなわち低抵抗特性と、正負極液の隔離機能さらに集合電極を酸性電解液すなわち塩酸水溶液から保護する特性を要求される。すなわち

(a) FeイオンまたはCrイオンを含む塩酸水溶液によって腐食されない、(b) 表裏面間の1cm²当たり貫層抵抗が0.1Ω以下の低抵抗である、(c) 波漏れがない、(d) ガス不透過性に優る、(e) 大形サイズすなわち100kW級以上では約1m角等が要求される。

【0009】上記60kW級実証試験プラントでは、双極板に、特殊熱硬化性樹脂を1000~3000°Cで反応させながら収縮させて、非晶質のガラス状としたグラ

ッシーカーボンと呼ばれる炭素系導電性板を使用しているが、このグラッシーカーボンは、(イ) 一般に高価である、(ロ) 硬く脆いため取扱い作業時に多少の捻じれが加わっただけで割れ易い、(ハ) また双極板支持体

(通常樹脂フレーム)との熱膨張係数の差があり、温度差により歪み破壊を招くことがあり大面積化が困難等の短所がある。これを解決するために、ビニル樹脂系マトリクスに炭素系フィラーを充填した複合導電材料からなる炭素系導電性樹脂板の使用が提案されている。

【0010】またセルスタックの場合、双極板の両側には正極及び負極の反応電極層が配置されるが、反応電極層には厚さ約3mmのアクティベイティッド カーボンファイバー不織布(以下ACFという)を使用し、厚さが初めの厚さの約70%になるように、セルスタックの外側に分厚い鋼板を押圧治具として当て、ボルト締めて1cm³当たり1~2kgの圧力で圧縮する。ACFは炭素繊維系織布または不織布の表面をミクロポーラスな状態に活性化したものからなる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】双極板と反応電極層との間の電気的接觸状態は、酸化還元反応の電子の移動に関与するため、非常に重要で、従来は図3に示すように、別々の双極板と反応電極層とを機械的に圧縮しているが、このようにして接觸抵抗を小さくすることには以下の問題がある。

① 接触境界面を流れる電流は当然微小接触部分で絞られ、また双極板表面にある異物、塵埃、微細凹凸等の影響を受けて不安定になり易いので、固体-固体間の接触抵抗が大きく不安定となり、エネルギー変換効率を一定以上に高めることが難しい。

② 双極板や隔膜に、圧力1~2kgf/cm²に耐えるだけの機械的強度が要求されるため、一定以上の厚さが必要になる。また押圧治具も分厚く頑丈な構造物が要求される。このことは、セルスタックの総厚を薄くし、2次電池システム全体を小型化したいという要求に逆行する。

③ アセンブル作業上から、分離した個々の部品を組み込むことは、一体化した部品を組み込むよりも工程数が増え、アセンブルコストが嵩む。

【0012】本発明では、上記した従来の問題を解決するもので、双極板-反応電極層間の接觸抵抗が低く安定してエネルギー変換効率が高く、過度の押圧力を必要としないため、双極板や隔膜を薄くでき、システム全体が薄型化、小型化し、かつ部品点数が少なくなることから、アセンブルコストを低減できる、2次電池用反応電極層付双極板を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討を重ねた結果、上記目的を達成したのであって、これは炭素系導電性板からなり、少なくとも一面に炭素繊維系

織布または不織布からなる反応電極層が接合一体化されていることを特徴とする2次電池用反応電極層付双極板を要旨とする。

【0014】本発明の実施態様としては、図1(a)に示すように、双極板7の両面に反応電極層6を接合一体化してなる場合、図1(b)に示すように、双極板7の片面に反応電極層6を接合一体化してなる場合、さらにはセルスタックの最外側においては、図1(c)に示すように、集合電極(金属電極)8を双極板7の一面に一体化し、他面に反応電極層6を接合一体化してなる場合がある。

【0015】本発明の双極板に用いられる材料としては、上記したグラッシーカーボンや、ビニル樹脂系マトリクスと炭素系フィラーとからなる複合導電材料による炭素系導電性樹脂板が用いられ、さらに具体的には、

(A) ビニル樹脂系マトリクスに黒鉛、カーボンブラック等の炭素系フィラーを充填した複合材料からなるか、

(B) またはビニル樹脂系マトリクスに炭素系フィラーを充填した導電性樹脂と炭素繊維系基布よりなる炭素系導電性樹脂板等が挙げられる。

【0016】グラッシーカーボンは高価でありかつ取扱い作業時に割れ易い等の欠点をもつてのに対し、炭素系導電性樹脂板は反応電極層との一体化作業が容易であり、またグラッシーカーボンより熱伝導率が低く断熱性に優れ、電解液の温度制御が容易、かつ取り扱い作業時に曲げ方向の外力が加わった際や落下、衝撃等に対して強靭である等から、本発明においては炭素系導電性樹脂板の使用が望ましい。

【0017】この、炭素系導電性樹脂板に用いられるビニル樹脂系マトリクスとしては、ビニル基を有するモノマー($\text{CH}^{\text{i}} = \text{CH}-\text{X}$ 及び $\text{CH}^{\text{i}} = \text{C}(\text{X})-\text{Y}$)の付加重合によって得られる高分子化合物すべてを含み、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-n-ブチレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンタ-1、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸高級エステル、ポリアクリロニトリル、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジェンゴム、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体、カルボキシ化スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体等が挙げられるが、耐塩酸性、炭素系フィラーの配合が容易、押出・カレンダーロール・プレス等の成形加工の容易性、価格面の有利性その他の条件を満たすポリ塩化ビニルや塩素化ポリチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩素含有高分子を選択することが望まし

い。

【0018】また、これらのビニル樹脂系マトリクスは、融点または軟化点が低く、比較的低温で溶融するため、これをマトリクスとする炭素系導電性樹脂板と反応電極層の接合一体化が、(イ)熱圧着法、(ロ)超音波ウエルダー法、(ハ)高周波ウエルダー法などの熱溶接合という簡便な手段により容易に達成することができる。

【0019】炭素系フィラーとしては、フレーク天然黒鉛、アモルファス天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛、アセチレンブラック、ケッテンブラック¹ EC、導電性オイルファーネスブラック、炭素繊維等の単独または複合配合が挙げられる。これらの炭素系フィラーをビニル樹脂系マトリクスに直接練り込む方法としては、加熱装置付きの2本ロール、バンパリーミキサー、ヘンシェルミキサー、コニーダー(2軸押出機)等が挙げられる。

【0020】前記「0015」において挙げた(A)の炭素系導電性板は、ビニル樹脂系マトリクスと炭素系フィラーとを混練した後、熱可塑性樹脂用押出機のスリット状口金(Tダイと通称)から押し出してシート状とし、必要に応じてプレス成形を行って製造することができる。この場合、炭素系フィラーの充填量が少なすぎると抵抗値が高くなり、多すぎると成形加工が困難となるため、10~80重量%、望ましくは20~60重量%とするのがよい。

【0021】前記「0015」において挙げた(B)の炭素系導電性板は、アクリル繊維(PAN)系炭素繊維、石油ピッチ系炭素繊維、石炭ピッチ系炭素繊維の織布または不織布等の基布に、上記ビニル樹脂系マトリクスに炭素系フィラーを充填した導電性樹脂溶液を含浸硬化させ、さらには必要に応じてこれをプレス成形する方法や、炭素繊維系基布上に導電性樹脂層を重ね合わせてプレスする方法等により製造することができる。この炭素繊維系基布の役割は、炭素系導電性板の機械的強度、寸法安定性、低抵抗化等である。

【0022】炭素繊維系基布に含浸される導電性樹脂溶液は、選択した樹脂マトリクスを適当な溶媒で溶解し、上記導電性フィラーを混合し、ディソルバー等のブレード型高速攪拌機で混練した後、サンドグラインダ等により微粉碎練肉を行って得ることができる。なおビニル樹脂系マトリクスとしてポリ塩化ビニルを用いる場合には、溶媒としてはテトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ニトロベンゼン、メチルエチルケトン、ジオキサン等が挙げられる。この溶液の粘度は、低すぎると1回の含浸では基布の空隙を埋められず数回繰り返し含浸する必要があり、高すぎると含浸困難となるため、10P~10,000Pの範囲、望ましくは100~1000Pの範囲から選択するとよい。炭素系導電性板の厚さは、従来のグラッシャーカーボンの厚さ(0.5~2mm)と同等でよいが、本発明においては、機械的圧縮が不要と

なり、双極板に機械的強度が要求されないので、多少薄くして0.1~1mmの範囲から選択することができる。

【0023】本発明に用いられる反応電極層としては従来公知のものとすればよく、上記のACFを用いることができる。反応電極層を炭素系導電性板に接合し一体化する方法としては、反応電極層と炭素系導電性板の一面または両面に導電性接着剤を塗布し、貼り合わせて硬化させる方法や、炭素系導電性板が導電性樹脂板である場合には、① 加熱ラミネーターロールや熱盤プレス機により通過させて、導電性樹脂板の表面層を熱溶融して接合する方法、② 導電性接着剤を塗布しておき加熱加圧接着する方法、③ 数十kHzの超音波振動の摩擦熱を利用した超音波ウエルダー接合法、④ マイクロ波(1.25GHz)を利用した高周波ウエルダー接合法等が例示されるが、最も簡便な方法としては、導電性樹脂板の表面に導電性接着剤を塗布し、ACFを圧着して接着する方法が挙げられる。

【0024】ここで用いられる導電性接着剤としては、20 塩酸性電解液に侵されず、また電解液に悪影響を与えないものとする必要があるので、炭素系フィラーを導電性付与成分として樹脂系接着剤中に含むものとすればよく、この樹脂系接着剤としては、ポリ塩化ビニルに代表される上記ビニル樹脂系のほか、エボキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系、合成ゴム系等が例示されるが、導電性樹脂板を用いる場合には、接着強度を得るために、前記した導電性樹脂板に用いた樹脂成分と同系統のビニル樹脂系接着剤を用いるのが好ましい。

【0025】
30 【作用】本発明において双極板-反応電極層間の接触抵抗が低減するのは、炭素系導電性板からなる双極板に、反応電極層が接合一体化されているためであり、またこれらが一体化されているためアセンブリー工程が簡単化される。

【0026】
40 【実施例】重合度700のポリ塩化ビニル、TK700(信越化学工業(株)製、商品名)100重量部と安定剤・オクチル錫メルカプト3重量部とを、ブレード型高速攪拌機を用いて、溶媒・シクロヘキサン600重量部に溶解し、この中にフレーク天然黒鉛、CPB-30((株)中越黒鉛工業所製、商品名)75重量部と、ケッテンブラック¹ EC(ライオン(株)、商品名)25重量部とを添加し、同じ高速攪拌機により分散混練を行い、固形分含量25重量%のポリ塩化ビニル導電性樹脂溶液を調整した。

【0027】つぎにコンマコーティング装置として用い、坪量100g/m²(見掛け厚さ1.7mm)、面積抵抗0.3Ω/□のPAN系炭素繊維不織布、ベストファイトペーパーBP-1100A-EP(東邦レーション(株)製、商品名)に含浸塗布し、100℃の熱風

乾燥炉を90秒間で通過させて指触乾燥させた後、 $170^{\circ}\text{C} \times 30\text{ kg f/cm}^2$ 、予備加熱10分、本加熱プレス15分、冷却プレス20分の条件で加熱冷却プレスを行い、厚さ0.6mmの炭素系導電性樹脂板を得た。この炭素系導電性樹脂板の体積固有抵抗を、ロレスタAP・MCP-T400（三菱油化（株）製、商品名）を用いて測定したところ、 $3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、表裏面の 1 cm^2 当たり貫層抵抗の実測値は約 $8\text{ m}\Omega$ であった。

【0028】つぎにこの炭素系導電性樹脂板の片面に、前記「0026」で挙げたポリ塩化ビニル導電性樹脂溶液を塗布し、この上に厚さ3.1mm×150mmのACF不織布を当て、ACFを約10%圧縮した状態で 120°C 、60分の条件で接合一体化を行った。このACF不織布を片面にラミネートした炭素系導電性樹脂板を双極板とし、図2に示すように、中央に隔膜、外面に集合電極としてCu電極板を配置し、外側から面圧 1.5 kg f/cm^2 を加えて、ACF不織布が厚さ2.2mmとなるように押圧し、評価用のレドックスフロー型

小型電池セルAを形成した。

【0029】

【比較例】ACF不織布が着いていない厚さ0.6mm×150mmの炭素系導電性樹脂板と、厚さ3.1mm×150mmのACF不織布を用いて、図2と同様に、中央に隔膜、外面に集合電極としてCu電極板を配置し、外側から面圧 1.5 kg f/cm^2 を加えて、ACF不織布が厚さ2.2mmとなるように押圧し、評価用のレドックスフロー型小型電池セルBを形成した。

【0030】結局小型電池セルAと小型電池セルBとのちがいは、双極板と反応電極層とが接合一体化しているか、いないかである。同一厚さのACFを用い同一厚さに圧縮したのは、電解液の流路断面積と、流路抵抗を一定条件にするためである。表1に、小型電池セルA、Bに充放電を行わせた際の評価結果を示す。

【0031】

【表1】

	電流密度 (mA/cm ²)	電流効率 (%)	電圧効率 (%)	エネルギー効率 (%)
実施例 電池セルA	40	98.5	88.5	87.2
	60	99.0	86.3	85.4
比較例 電池セルB	40	96.2	86.7	83.3
	60	98.1	83.0	81.9

$$\text{電流効率} = (\text{放電電流}/\text{充電電流}) \times 100$$

$$\text{電圧効率} = (\text{放電電圧}/\text{充電電圧}) \times 100$$

$$\text{エネルギー効率} = (\text{電流効率} \times \text{電圧効率}) \times 100$$

【0032】

【発明の効果】本発明においては、炭素系導電性板からなる双極板に、反応電極層が接合一体化されているため、双極板-反応電極層間の接触抵抗が低減され、その結果としてエネルギー効率を向上させることができる。また薄い双極板の使用が可能となってレドックスフロー型2次電池全体を薄型、小型化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の2次電池用反応電極層付双極板の縦断面図を示し、(a)は両面に反応電極層を接合一体化してなる双極板、(b)は片面に反応電極層を接合一体化

してなる双極板、(c)は集合電極（金属電極）を一面に、反応電極層を他面に接合一体化してなる双極板の場合である。

【図2】レドックスフロー型2次電池の概念図である。

【図3】反応電極層と双極板とが分離している従来の双極板の縦断面図である。

【符号の説明】

1…正極用電解液タンク

2…負極用電解液タンク

3…循環ポンプ

4…電池セル

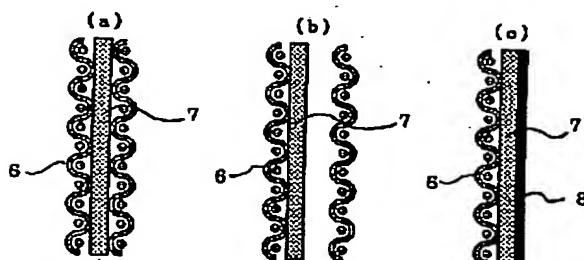
9

10

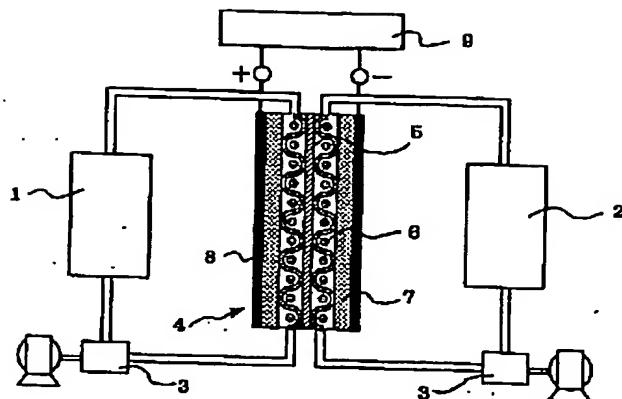
5…隔膜
6…反応電極層
7…双極板

8…集合電極
9…外部エネルギー源

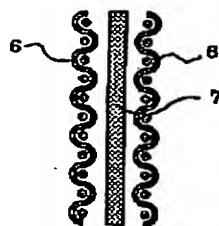
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 磐野 健一

埼玉県大宮市吉野町1丁目406番地1 信
越ポリマー株式会社商品研究所内

(72)発明者 伊藤 哲二

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 重松 敏夫

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内